

Beiträge zur Chemie der Silicium-Schwefel-Verbindungen. XVIII [1]

Reaktionen von Triphenylsilanthiol mit Carbonsäuren, Cyanaten, Thiocyanaten und Aminen

Von BARBARA BECKER und W. WOJNOWSKI

Gdansk (Polen), Institut für Anorganische Chemie und Technologie der Technischen Universität

Inhaltsübersicht. Die Reaktion von Triphenylsilanthiol mit Carbonsäuren liefert Triphenylacyloxysilane, mit Cyanaten und Thiocyanaten von Metallen entstehen Triphenylsilylcyanat bzw. -thiocyanat. Die Reaktionen mit Ammoniak und Aminen liefern Salze: $\text{Ph}_3\text{SiSH}_{4-n}\text{NR}_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$). Durch Umsetzung von Ph_3SiNH_4 mit Alkylhalogeniden wurden einige Ph_3SiSR -Derivate erhalten.

Contributions to the Chemistry of Silicon-Sulphur Compounds. XVIII. Reactions of Triphenylsilanethiol with Carbonic Acids, Cyanates, Thiocyanates, and Amines

Abstract. The reaction of triphenylsilanethiol with carbonic acids yields triphenylacyloxysilane. The reactions with cyanates or thiocyanates of metals yield triphenylsilylcyanate or thiocyanate. The reactions with ammonia or amines yield salts: $\text{Ph}_3\text{SiSH}_{4-n}\text{NR}_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$). Some Ph_3SiSR -derivatives were obtained in reaction of Ph_3SiNH_4 with alkylbromides or iodides.

Einleitung

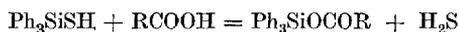
Bei den Untersuchungen von Organooxysilanthiolen hat sich Triphenylsilanthiol als Modellverbindung gut bewährt, u. a. weil ihre Acidität der von Trialkoxysilanthiolen ähnlich ist [2] und da wegen der Stabilität der Triphenylsilylgruppe die Reaktionen nur an Si–S- und S–H-Bindungen stattfinden [3, 4].

Über die Alkolyse und Phenolyse von Triphenylsilanthiol wurde schon berichtet [4]. Hier berichten wir über einige weitere Reaktionen, die Ergebnisse werden ferner mit ähnlichen Reaktionen von Triorganoxysilanthiolen verglichen.

Ergebnisse und Diskussion

1. Reaktion mit Carbonsäuren

Bei der Umsetzung von Triphenylsilanthiol mit Säuren nach der Gleichung:



wurden die entsprechenden Acyloxysilane erhalten.

In Tab. 1 sind die Bedingungen und Ergebnisse der Umsetzungen zusammengestellt, dabei ist die Zeit angegeben, nach welcher in den Reaktionsgemischen chromatographisch kein Triphenylsilanthiol mehr festgestellt werden konnte.

Tabelle 1 Reaktion von Ph₃SiSH mit Carbonsäuren

Nr.	Reaktant	Mol-Verhältnis ACOH:Ph ₃ SiSH	Lösungsmittel	Temp. a) °C	Zeit Std.	Produkte	Ausbeute %	Reinigungsverfahren	Bemerkungen
1.	CH ₃ COOH	10:1	C ₆ H ₆	80-85	70	Ph ₃ SiOCCCH ₃ , Ph ₃ SiOH	66 ^{b)}	Krist. aus (CH ₃ CO) ₂ O	
2.	CF ₃ COOH	10:1	C ₆ H ₆	~70	6	Ph ₃ SiOCCF ₃	92	Krist. aus CF ₃ COOH	Verb. sehr hydrolyse- empfindlich
3.	CCl ₃ COOH	1:1	C ₆ H ₆	80-85	53	Ph ₃ SiOCCCl ₃ , Ph ₃ SiOH	42,5	Spülen mit Petrol- äther	
4.	CBR ₃ COOH	1:1	C ₆ H ₆	80-85	75	Ph ₃ SiOH		Krist. aus Benzol- Petroläther 2:1	CBR ₃ COOH zersetzt sich
5.	CH ₂ =CH-CH ₂ COOH	2:1 2:1	C ₆ H ₆ C ₆ H ₆ + THF (2:1)	95-100 75-80	26 54	— Ph ₃ SiOH	—	— Krit. aus Benzol- Petroläther 2:1	Keine Reaktion
6.	PhCOOH	2:1 2:1	C ₆ H ₆ C ₆ H ₆ (CH ₃) ₂	80-85 130-135	13 100	— Ph ₃ SiOCCPh Ph ₃ SiOH	— 73 ^{b)} 12,5	— Krit. aus n-Hexan Petroläther 2:1	Keine Reaktion Reaktion wurde unterbrochen
7.	PhCH ₂ COOH	1:1	C ₆ H ₆	85-90	72	Ph ₃ SiOCCPh ₂ , Ph ₃ SiOH	51 ^{b)} 31,5 17,5	Krist. aus n-Hexan	Reaktion wurde unterbrochen

a) Temperatur in Reaktionskolben gemessen.

b) Aus dem Gaschromatogramm berechnet, in Mol%.

Die Reaktionszeit ist von der Art der Säure abhängig: $\text{CF}_3\text{COOH} > \text{CCl}_3\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$, ferner von der Temperatur und Konzentration, wie es beispielsweise für CCl_3COOH Abb. 1 zeigt.

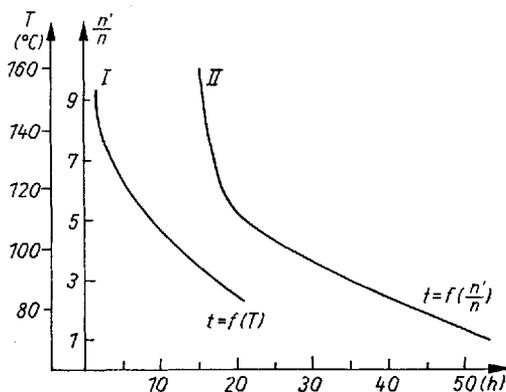
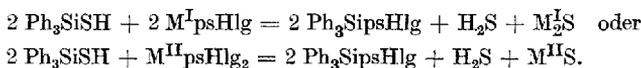


Abb. 1 Abhängigkeit der Acidolysereaktionszeit von der Temperatur und Konzentration: T = Temperatur, t = Zeit, n = Ph_3SiSH [Mole], $n' = \text{CCl}_3\text{COOH}$ [Mole]; Kurve I: $t = f(T)$ für $n'/n = 5$; Kurve II: $t = f(n'/n)$ für $T = 80-85^\circ\text{C}$

Bei Umsetzungen, die längere Zeit verlaufen, wird, wie schon im Falle der Alkoholyse beobachtet wurde [4], auch etwas Triphenylsilanol gebildet, weil die Hydrolyse wesentlich schneller verläuft [4] und trotz aller Bemühungen immer etwas Feuchtigkeit zutritt. Die erhaltenen Triphenylacyloxysilane sind in Tab. 6 (s. S. 94) aufgeführt.

2. Reaktionen mit Cyanaten und Thiocyanaten

Die Reaktion von Triphenylsilanthiol mit Ag^{I} , Cu^{I} , Pb^{II} , Cd^{II} , Hg^{II} und NH_4 -Cyanaten und Thiocyanaten liefern Triphenylcyanat bzw. -thiocyanat. Bei den Umsetzungen mit Ag, Cu, Pb und Cd-Salze entsteht auch H_2S bzw. Sulfid. Die Reaktion folgt also der Gleichung:



Die Reaktion ist sehr temperaturabhängig, unter 80°C findet praktisch keine Umsetzung statt.

Ph_3SiNCS wurde auch bei der Umsetzung mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ erhalten, aber ohne H_2S -Entwicklung. Natrium- und Kalium-cyanate und -thiocyanate reagieren auch bei 120°C nicht, jedoch Ammoniumthiocyanat reagiert, obwohl träge.

Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

3. Reaktion mit Aminen

Bei den Umsetzungen mit Ammoniak und Aminen werden sofort Salze der allgemeinen Formel: $\text{Ph}_3\text{SiSH}_{4-n}\text{NR}_n$, $n = 0, 1, 2, 3$ gebildet. Dieses Ergebnis war zu erwarten, weil schon früher [5, 6] festgestellt wurde, daß Trialkoxysilanthiole solche Salze leicht bilden.

Diamin reagiert mit Ph_3SiSH auch ähnlich wie mit $(\text{RO})_3\text{SiSH}$ [6] d. h. nur mit einer NH_2 -Gruppe, es wird $\text{Ph}_3\text{SiSH}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ gebildet. Mit Aminopropanol-1.3 wird zuerst das Salz $\text{Ph}_3\text{SiSH}_3\text{NC}_3\text{H}_6\text{OH}$ gebildet, aus welchem bei etwa 50°C unter H_2S -Entwicklung der Ester $\text{Ph}_3\text{SiOC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ entsteht.

Tabelle 2 Reaktionen von Ph_3SiSH mit Cyanaten und Thiocyanaten

Nr.	Reaktant	Lösungsmittel	Zeit Std.	Produkte	Ausbeute %
1.	AgNCO	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	4,5	Ph_3SiNCO $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$	68
2.	AgSCN	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	3,5	Ph_3SiNCS Ph_3SiOH	96
3.	CuSCN	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	1	Ph_3SiNCS Ph_3SiOH	94
4.	$\text{Pb}(\text{NCO})_2$	C_6H_6	13,5	Ph_3SiNCO $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$	16,5
5.	$\text{Pb}(\text{NCO})_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	4	Ph_3SiNCO $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$	44
6.	$\text{Pb}(\text{SCN})_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	1	Ph_3SiNCS Ph_3SiOH	91
7.	$\text{Cd}(\text{SCN})_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	4	Ph_3SiNCS Ph_3SiOH	97
8.	$\text{Hg}(\text{SCN})_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	2,5	Ph_3SiNCS Ph_3SiOH	97
9.	NH_4SCN	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	23	Ph_3SiNCS Ph_3SiOH	79

Die erhaltenen Salze sind in Tab. 3 aufgeführt. Alle bilden weiße Kristalle, welche empfindlich gegen Feuchtigkeit, Licht und Temperatur sind. Bei Erwärmung des Ammonium-Salzes wird Ammoniak entwickelt und Ph_3SiSH zurück-erhalten.

4. Reaktion von Ammonium Triphenylthiosilanolat mit Alkylhalogeniden: Triphenylthioalkylsilane

Diese Umsetzung findet statt nach der Gleichung:



und wurde für $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{i-Pr}, \text{n-Pr}, \text{n-Bu}$ und $\text{X} = \text{Br}, \text{J}$ untersucht. Die Bedingungen und Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Abb. 2 zeigt auf Grund gaschromatographischer Versuche die Abhängigkeit der Retentionszeit vom Molekulargewicht für Ph_3SiSR -Derivate im Vergleich zu Ph_3SiOR -Derivaten. Der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel erhöht also die Retentionszeit um etwa das 2fache.

In Tab. 5 sind $^1\text{H-NMR}$ -Signale auch im Vergleich mit entspr. Estern gegenübergestellt.

Experimentelle Angaben

Triphenylsilanhol wurde aus Triphenylsilan durch Reaktion mit Schwefel [7] erhalten. Benzol wurde mit Na, THF mit SiS_2 [8] und Aminen mit KOH entwässert.

Acidolyse. Die Reaktionen wurden in 50 cm^3 Kolben mit Rückflußkühler, Thermometer und einer Einleitung für Argon ausgestattet durchgeführt. H_2S wurde in 10proz. Lösung von $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ absorbiert.

Tabelle 3 Reaktion von Ph₃SiSH mit Aminen

Nr.	Reaktant	Molverhält- nis Amin- Ph ₃ SiSH	Temp. (°C ^a)	Produkte	Ausbeute %	Reinigungs- verfahren	Schmp. °C	% S		% N	
								gef.	ber.	gef.	ber.
1.	NH ₃	Überschuß	~20	Ph ₃ SiSNH ₂	97	Krist. aus n-C ₄ H ₁₀ ; C ₆ H ₆ (2:1)	98-99 Zers.	10,40 10,87	10,36	4,66	4,53
2.	n-C ₄ H ₉ NH ₂	1:1	~20	Ph ₃ SiSNH ₂ C ₄ H ₉ -n	96,5	Krist. aus n-C ₄ H ₁₀ - C ₆ H ₆ (1:1)	115-117	9,22	8,77	3,33	3,83
3.	(C ₂ H ₅) ₂ NH	1:1	~20	Ph ₃ SiSNH ₂ (C ₂ H ₅) ₂ ^a	99,5	Krist. aus n-C ₄ H ₁₀ - C ₆ H ₆ (2:5)	~117 Zers.	8,75 8,90	8,77	3,86	3,83
4.	(C ₂ H ₅) ₃ N	1:1	~20	Ph ₃ SiSNH(C ₂ H ₅) ₃	98	Krist. aus n-C ₄ H ₁₀ - C ₆ H ₆ (1:1)	~140 Zers.	7,05	8,14	3,23	3,56
5.	C ₂ H ₅ NH	1:1	~20	Ph ₃ SiSNH ₂ C ₂ H ₅	82,5	Krist. aus n-C ₄ H ₁₀ - C ₆ H ₆ (2:9)	~100 Zers.	7,98	8,49	3,37	3,71
6.	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	1:1	~20	Ph ₃ SiSNH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	75,5	Krist. aus Benzol	~117 Zers.	9,25	9,10	7,92	7,95
7.	H ₂ NCH ₂ CH(NH ₂)CH ₃	1:1	~20	Ph ₃ SiSNH ₂ C ₃ H ₇ NH ₂	86	Spülen mit Hexan	~75 Zers.	8,66	8,75		3,81
8.	H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1:1	~20	Ph ₃ SiSNH ₂ C ₃ H ₇ (OH) ^b	95	Spülen mit Hexan	~100 Zers.				4,20
9.	H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	5:1	80-85	Ph ₃ SiOC ₃ H ₇ NH ₂ ^c	70	Krist. aus n-Hexan	54-56				

a) % C gef. 72,41; ber. 72,27 % H gef. 7,05; ber. 7,44; M_{gew.} gef. 386,0; ber. 365,6.

b) unlöslich in nichtpolaren Lösungsmitteln.

c) % Si gef. 8,40; ber. 8,42; M_{gew.} gef. 345; ber. 333; Reaktionszeit - 2 Std.

Tabelle 4 Reaktion von Ammonium-triphenylthiosilanolat mit Alkylhalogeniden

Nr.	Reaktant	Zeit Tage	Produkte	Ausbeute (%) ^a	Reinigungs- verfahren	Schmp. °C	% C		% H		% S	
							gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
1.	CH ₃ J	1	Ph ₃ SiSCH ₃ Ph ₃ SiOH	88	Krist. aus t-BuOH oder n-C ₄ H ₁₀	83-84	83-84 [3, 19]	74,74 74,42	74,45 5,92	5,96 5,92	10,32 10,46	
2.	C ₂ H ₅ Br	3	Ph ₃ SiC ₂ H ₅ Ph ₃ SiOH	84	Krist. aus t-BuOH	86-87	87-88 [3]	75,36	74,04	6,22	6,20	9,79
3.	n-C ₄ H ₉ Br	5	Ph ₃ SiC ₄ H ₉ -n Ph ₃ SiOH	71	Krist. aus t-BuOH	69-70	70-71 [3]	75,39	75,39	6,53	6,63	9,55
4.	n-C ₄ H ₉ J	5	Ph ₃ SiC ₄ H ₉ -n Ph ₃ SiOH	47	Keine reine Ver- bindung							
5.	i-C ₃ H ₇ Br	7	Ph ₃ SiH Ph ₃ SiOH	32 68	Keine Umsetzung							

a) Aus dem Gaschromatogramm berechnet, in Mol%.

Zu 0,01 Mol (2,92 g) Ph_3SiSH in 10 cm^3 Lösungsmittel wurden 0,01 bis 0,1 Mol Säure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zum Sieden erwärmt, dabei wurde dauernd Argon eingeleitet. Meist jede Stunde wurde das Reaktionsgemisch dünn-schichtchromatographisch geprüft. Wenn Ph_3SiSH nicht mehr nachweisbar war, wurde die Reaktion beendet.

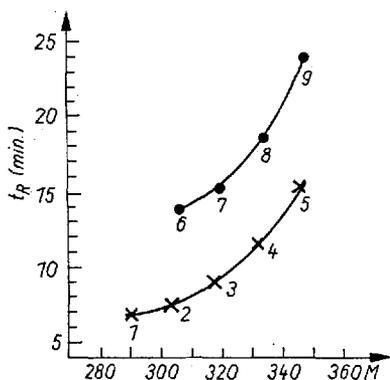


Abb. 2 Abhängigkeit der Retentionszeit (gaschrom.) vom Molekulargewicht der Ph_3SiSR -Derivate im Vergleich zu Ph_3SiOR -Derivaten.

1. Ph_3SiOMe , 2. Ph_3SiOEt , 3. $\text{Ph}_3\text{SiOPr-n}$, 4. $\text{Ph}_3\text{SiOBu-n}$, 5. $\text{Ph}_3\text{SiOAm-n}$,
6. Ph_3SiSMe , 7. Ph_3SiSEt , 8. $\text{Ph}_3\text{SiSPr-n}$, 9. $\text{Ph}_3\text{SiSBu-n}$.

Tabelle 5 $^1\text{H-NMR}$ -Signale von Ph_3SiSR und Ph_3SiOR -Derivaten.
τ-Werte in ppm

Nr.	Verbindung	$-\text{C}_6\text{H}_5^a$	$-\text{CH}_2-\text{C}$	$\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$	$-\text{CH}_3$
1.	$\text{Ph}_3\text{SiOCH}_3$	2,40–2,87			6,47
2.	$\text{Ph}_3\text{SiSCH}_3$	2,35–2,85			8,19
3.	$\text{Ph}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$	2,38–2,90	6,23		8,83
4.	$\text{Ph}_3\text{SiSCH}_2\text{CH}_3$	2,35–2,83	7,65		8,91
5.	$\text{Ph}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2,38–2,87	6,33	8,45	9,12
6.	$\text{Ph}_3\text{SiSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2,33–2,86	7,70	8,60	9,20

a) In diesen Grenzen liegen zwei schlecht getrennte Multiplette mit dem Intensitätsverhältnis 2:3.

Bedingungen und Ergebnisse sind in Tab. 1 angegeben. Nach Abdampfen im Vakuum wurde das Produkt gereinigt und analysiert (Tab. 6).

Tabelle 6 Analyse der erhaltenen Triphenylacyloxyasilane

Nr.	Verbindung	Schmp. °C Literatur	Schmp. gef. °C	% C		% H		% Si		M	IR $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ cm^{-1}	
				gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.			
1.	$\text{Ph}_3\text{SiOOCCH}_3$	97 [9] 96,5–97,5 [10]	93–95	75,21	75,43	5,68	5,70	9,50	8,82	302,0	318,5	1720
2.	$\text{Ph}_3\text{SiOOCCH}_2\text{Ph}$	—	76–77	—	—	—	—	—	—	380,5	372,4	1770
3.	$\text{Ph}_3\text{SiOOCCH}_2\text{Ph}$	115 [11]	106–108	56,84	56,95	3,71	3,58	8,43	6,66	404,0	421,5	1750
4.	$\text{Ph}_3\text{SiOOCPh}$	126–127 [12, 13, 14]	124–125	78,43	78,91	5,35	5,30	7,60	7,38	364	380,5	1700
5.	$\text{Ph}_3\text{SiOOCCH}_2\text{Ph}$	91–92 [15]	88–89	78,13 80,40	79,15	5,33 5,27	5,62	5,4	7,12	395	394,6	1715

Reaktion mit Cyanaten und Thiocyanaten. Die Reaktionen wurden wie die Acidolyse durchgeführt, das Reaktionsgemisch wird mit magnetischem Rührer gerührt.

Zu 0,01 Mol Ph_3SiSH in 10 cm^3 Benzol oder Toluol wurden 0,006 Mol $\text{M}^{\text{II}}(\text{SCN})_2$ oder $\text{M}^{\text{II}}(\text{NCO})_2$ bzw. 0,012 Mol $\text{M}^{\text{II}}\text{SCN}$ oder $\text{M}^{\text{II}}\text{NCO}$ zugegeben. Weiter wurde wie bei Acidolyse verfahren. In Benzol wurde die Umsetzung bei etwa 80°C, in Toluol bei etwa 115°C durchgeführt. Bedingungen und Ergebnisse sind in Tab. 2 angegeben.

Analyse von Ph_3SiNCS : Schmp. 94–96°C (Lit.: 76 ± 1°C [16], 100°C [10], 99–100,5°C [17], 98–101°C [18]); ber. 71,88 C (gef. 71,62), 4,76 H (4,52), 8,85 Si (8,50), 10,10 S (10,16)%.

IR: $\bar{\nu}$ NCS 2055 cm^{-1} .

Analyse von Ph_3SiNCO : Schmp. 104–105°C (Lit.: 100–101°C [17]); ber. 75,71 C (gef. 76,32), 5,02 H (4,94)%.

IR: $\bar{\nu}$ NCO 2260 cm^{-1} .

Reaktionen mit Aminen. wurden in 50 cm^3 Kolben mit Rückflußkühler in einer „Drybox“ durchgeführt.

Zu 0,01 Mol Ph_3SiSH in 10 cm^3 Benzol wurden 0,01 Mol Amine zugegeben. Die Reaktionsmischung erwärmt sich leicht, und das Salz wird sofort ausgeschieden, besser nach Zugabe von 10 cm^3 n-Hexan. Bei der Reaktion mit Ammoniak wurde es durch das Reaktionsgemisch geleitet. Die Salze wurden nach Filtration mit n-Hexan gespült und umkristallisiert.

$\text{Ph}_3\text{SiOC}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ wurde durch 2stdg. Erwärmen bei etwa 80°C in einer Apparatur wie bei Acidolyse erhalten.

Ergebnisse und Analyse sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Reaktion von Ammonium Triphenylthiosilanolat mit Alkylhalogeniden. Aus 0,005 Mol (1,46 g) Ph_3SiSH wurde, wie oben beschrieben, das Ammonium-Salz erhalten. Danach wurde 0,01 Mol Alkylhalogenid zugegeben. Der Verlauf der Reaktion wurde gaschromatographisch kontrolliert. Ergebnisse und Analysen sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die angegebene Zeit bedeutet die Zeit, nach der Ph_3SiSH nicht mehr nachweisbar war.

Nach Abfiltrieren des NH_4X wurde das Benzol im Vakuum abgedampft und das Produkt kristallisiert, wie in Tab. 4 angegeben.

Für jede Verbindung wurden auch die ^1H -NMR-Spektren und IR-Spektren vermessen. Diese bestätigen die angegebenen Formeln. In Tab. 5 sind die ^1H -NMR-Signale mit Zuordnung für Ph_3SiSR - und Ph_3SiOR -Derivate angegeben. Diese Spektren wurden mit einem Tesla BS 487, 80 MHz Spektrometer bei 30°C für 10proz. Lösungen in CCl_4 mit HMDSO als Standard gemessen.

Gaschromatographie. Gaschromatograph 18.3, Willy Giede, Berlin, Säule \varnothing 4 mm, 1 m lang, 12,5% SE-30 auf Chromosorb W, 80–100 mesh, Argon 48 cm^3/Min , FID. In Tab. 7 sind die Retentionszeiten für Acyloxy-Derivate im Vergleich mit Ph_3SiSH und Ph_3SiOH zusammengestellt. Die Retentionszeiten für Ph_3SiOR -Derivate und Ph_3SiSR -Derivate wurden bei 220°C, Argon 35 cm^3/Min vermessen.

Tabelle 7 Retentionszeiten der Triphenylsilyl-Derivate

Nr.	Verbindung	t_R min	
		220°C	250°C
1.	Ph_3SiH	4,5	1,75
2.	Ph_3SiOH	7,20	2,65
3.	Ph_3SiSH	8,9	3,20
4.	$\text{Ph}_3\text{SiOOCCH}_3$	8,45	3,10
5.	$\text{Ph}_3\text{SiOOCCH}_2$	4,25	1,65
6.	$\text{Ph}_3\text{SiOOCCH}_2\text{Ph}$	22,55	7,35
7.	$\text{Ph}_3\text{SiOOCPh}$	47,25	14,05
8.	$\text{Ph}_3\text{SiOOCCH}_2\text{Ph}$	47,25	14,05
9.	Ph_3SiNCO	7,70	2,85
10.	Ph_3SiSCN	13,95	4,80

Dünnschichtchromatographie. Glasplatten $2,5 \times 7,5$ oder 8×15 mit einer $0,25$ mm Schicht von Silicagel G (Merck), Lösungsmittel: Petroläther.

Für Ph_3SiOCOR , Ph_3SiNCO und Ph_3SiNCS Laufzeit auf einem $6,5$ cm Weg: 6 Minuten; Entwicklung mit $0,1$ N AgNO_3 .

Für Ph_3SiSR -Derivate: n-Hexan—Äthylacetat $40:1$, Laufzeit auf einem 13 cm Weg: 35 Minuten; Entwicklung in J_2 -Dämpfen. Aufgetragen wurden $1-2 \mu\text{l}$ $1,5\%$ Benzol-Lösung. Die R_F -Werte für alle Derivate liegen zwischen $0,61-0,67$, für Ph_3SiSH beträgt er $0,48$.

Frau Mgr. A. OLSZEWSKA-BORKOWSKA danken wir für die Elementaranalysen.

Literatur

- [1] XVII. Mitteilung: W. WOJNOWSKI, Z. anorg. allg. Chem. **403**, 186 (1974).
- [2] W. WOJNOWSKI, Z. anorg. allg. Chem. **395**, 122 (1973).
- [3] L. BIRKOFER, A. RITTER u. H. GOLLER, Chem. Ber. **96**, 3289 (1963).
- [4] W. WOJNOWSKI u. B. BECKER, Z. anorg. allg. Chem. **397**, 91 (1973).
- [5] W. WOJNOWSKI, Zeszyty naukowe Politechn. Gdańskiej (Wiss. Hefte Techn. Univ. Gdańsk), Chem. **22**, **172**, 1 (1971).
- [6] W. WOJNOWSKI, J. PREJZNER u. M. WOJNOWSKA, in Vorbereitung zur Publikation in Z. anorg. allg. Chem.
- [7] R. CALAS, N. DUFFAUT, B. MARTEL u. C. PARIS, Bull. Soc. Chim. France **1961**, 886.
- [8] W. WOJNOWSKI u. M. WOJNOWSKA, Roczn. Chem. **44**, 2041 (1970).
- [9] N. S. NAMEKIN, A. W. TOPTCHIEV u. F. F. MATCHUS, Dokl. Akad. Nauk SSSR **87**, 233 (1952).
- [10] T. TAKIGUCHI u. M. ABE, Kogyo Kagaku Zasshi **68**, 679 (1965); C. A. **63**, 4323d, 18140g (1965).
- [11] G. SCHOTT u. H. KELLING, Z. Chem. **3**, 107 (1963).
- [12] N. S. VYAZANKIN, G. S. KALININA, O. A. KRUGLAYA u. G. A. RAZUVAYEV, Zh. Obshch. Khim. **38**, 205 (1968).
- [13] N. S. VYAZANKIN, O. A. KRUGLAYA, G. S. KALININA u. E. N. GLADYSHEV, Zh. Obshch. Khim. **38**, 1595 (1968).
- [14] N. S. VYAZANKIN, G. S. KALININA, O. A. KRUGLAYA u. G. A. RAZUVAYEV, Zh. Obshch. Khim. **39**, 2005 (1969).
- [15] A. G. BROOK, D. G. ANDERSON u. J. M. DUFF, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3876 (1968).
- [16] H. H. ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1220 (1948).
- [17] H. GILMAN, B. HOFFERTH u. H. W. MELVIN, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3045 (1950).
- [18] T. A. BITHER, W. H. KNOTH, R. W. LINDSEY JR. u. W. H. SHARKEY, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4151 (1958).
- [19] H. GILMAN u. G. D. LICHTENWALTER, J. Org. Chem. **25**, 1064 (1960).

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1975.

Anschr. d. Verf.: Mgr. Ing. BARBARA BECKER und Doz. Dr. habil. Ing. W. WOJNOWSKI, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Politechnika Gdańska, 80-952 Gdańsk (Polen)



Chefredakteur: Professor Dr. Dr. h. c. Günther Rienäcker, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5.
 Anzeigen Inland: DEWAG-Werbung Leipzig, DDR-701 Leipzig, Brühl 34-40, Ruf 79740. Ausland: Interwerbung GmbH, DDR-104 Berlin, Tucholskystr. 40, Ruf 425196.
 Verlag Johann Ambrosius Barth, DDR-701 Leipzig, Salomonstraße 18b, Ruf 29 5245. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1388 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR.
 Druck: VEB Druckhaus Köthen, DDR-437 Köthen
 Printed in the German Democratic Republic